

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000219704  
PUBLICATION DATE : 08-08-00

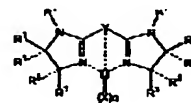
APPLICATION DATE : 29-01-99  
APPLICATION NUMBER : 11021786

APPLICANT : TOSOH CORP;

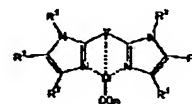
INVENTOR : SATO MORIHIKO;

INT.CL. : C08F 4/642 C08F 10/00

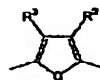
TITLE : CATALYST FOR OLEFIN  
POLYMERIZATION AND  
PREPARATION OF POLYOLEFIN BY  
USING THE SAME



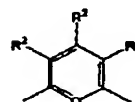
I



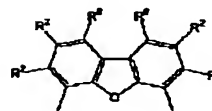
II



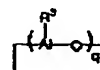
III



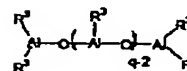
IV



V



VI



VII

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst which can efficiently prepare an industrially valuable polyolefin by using an organic transition metal compound and an alkylaluminoxane.

SOLUTION: An organic transition metal compound of formula I or formula II and an alkylaluminoxane of formula VI and/or formula VII are used. In the formulas, M is a transition metal of the group 3-10; R1 and R2 are each H, a 1-20C hydrocarbon group, an alkylsilyl or a hydrocarbon group containing an atom of the group 15 or 16; X is H, a 1-20C hydrocarbon group, a hydrocarbon group containing an atom of the group 15 or 16, or a halogen; Y is a group of formula III, formula IV or formula V (wherein R2 means the same as R1; and Q is an atom of the group 15 or 16); n is the same as the oxidation number of M; R3 is H or a 1-20C hydrocarbon group; and q is 2-60. In addition, an organometallic compound may be used, an example being a compound represented by (R7)3Z (wherein Z is a metal atom of the group 1, 2 or 13, Sn or Zn; and R7 is H, amido, an alkoxy or a 1-20C hydrocarbon group provided at least one R7 is a hydrocarbon group).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

2014

Write

2014

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-219704  
(P2000-219704A)

(43) 公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 F 4/642  
10/00

識別記号

F I  
C 0 8 F 4/642  
10/00

テーマコード(参考)  
4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-21786  
(22) 出願日 平成11年1月29日(1999.1.29)

(71) 出願人 000003300  
東ソー株式会社  
山口県新南陽市開成町4560番地  
(72) 発明者 曾根 誠  
三重県四日市市別名3丁目5-1  
(72) 発明者 吉田 統  
三重県桑名市新西方5-304  
(72) 発明者 佐藤 守彦  
三重県四日市市羽津3527

最終頁に続く

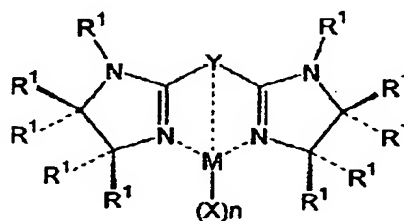
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびそれを用いたポリオレフィンの製造方法

(57) 【要約】

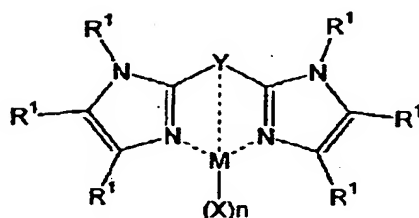
【解決手段】 (A) 下記一般式(1)

【課題】 工業的に有用なポリオレフィンを効率よく製造する。

【化1】



(1)



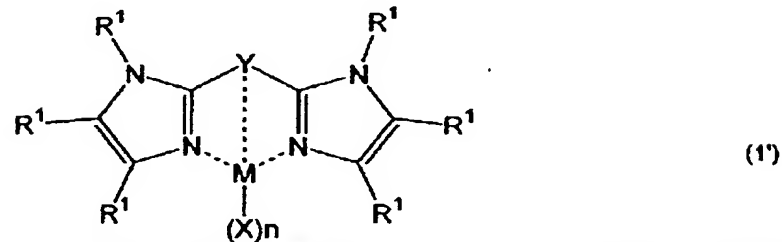
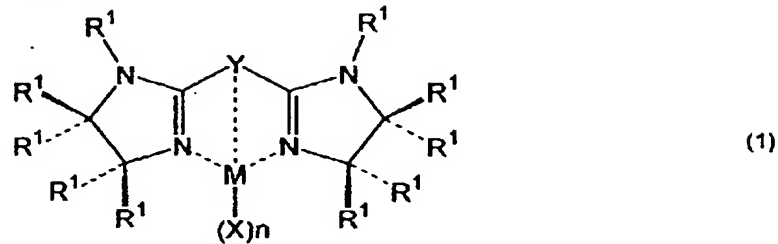
(1')

で表される有機遷移金属化合物、および (B) アルキル  
アルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒を用い

## 【特許請求の範囲】

## 【化1】

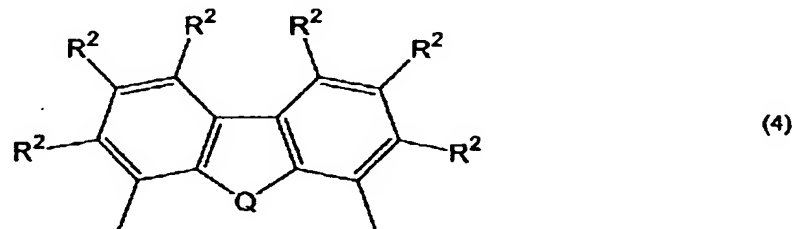
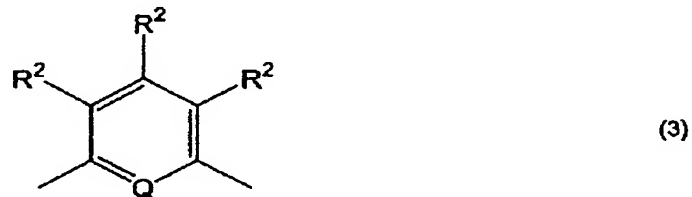
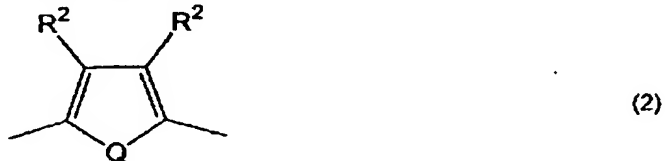
【請求項1】(A) 下記一般式(1)または(1')



(ここで、Mは周期表3族～10族より選ばれる遷移金属原子であり、R<sup>1</sup>は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基を示す。Xは互いに同じでも異なっている

てもよく、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基、またはハロゲン原子を示す。Yは下記一般式(2)、(3)または(4)

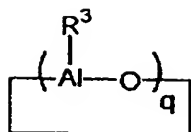
## 【化2】



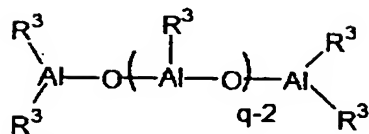
(ここで、R<sup>2</sup>は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基を示す。Qは周期表15族、16族の原子を

示す。)で表される架橋基を示す。nは遷移金属原子Mの酸化数に等しい。)で表される有機遷移金属化合物、および(B) 下記一般式(5)および/または(6)

## 【化3】



(5)



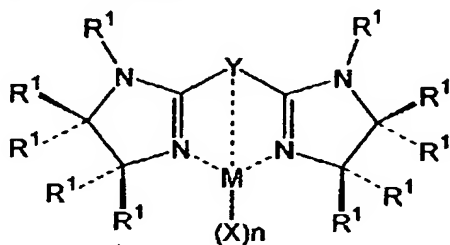
(6)

(ここで、 $R^3$ は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基であり、 $q$ は2～60の整数である。)で表されるアルキルアル

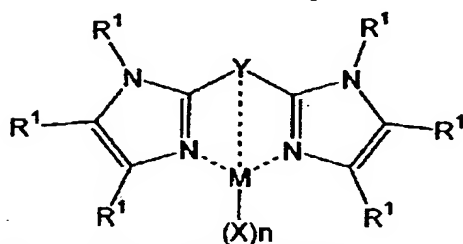
ミノキサンからなるオレフィン重合用触媒。

【請求項2】(A)下記一般式(1)または(1')

【化4】



(1)



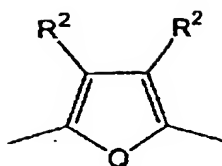
(1')

(ここで、 $M$ は周期表3族～10族より選ばれる遷移金属原子であり、 $R^1$ は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基を示す。 $X$ は互いに同じでも異なってい

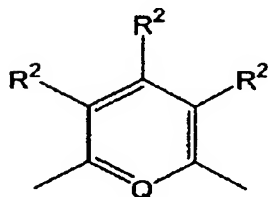
てもよく、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基、またはハロゲン原子を示す。 $Y$ は下記一般式(2)、

(3)または(4)

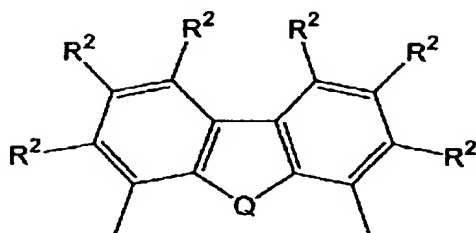
【化5】



(2)



(3)



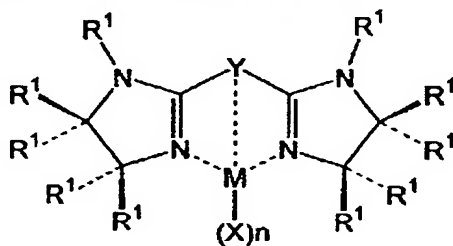
(4)

(ここで、 $R^2$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基を示す。Qは周期表15族、16族の原子を示す。)で表される架橋基を示す。nは遷移金属原子M

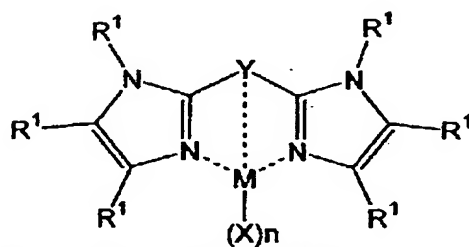
の酸化数に等しい。)で表される有機遷移金属化合物、(C)活性化助触媒および(D)有機金属化合物からなるオレフィン重合用触媒。

【請求項3】(A)下記一般式(1)または(1')

【化6】



(1)

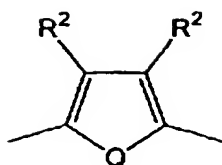


(1')

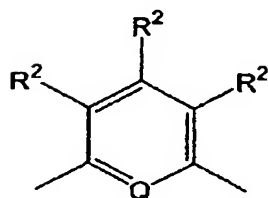
(ここで、Mは周期表3族～10族より選ばれる遷移金属原子であり、 $R^1$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基を示す。Xは互いに同じでも異なってい

てもよく、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基、またはハロゲン原子を示す。Yは下記一般式(2)、(3)または(4)

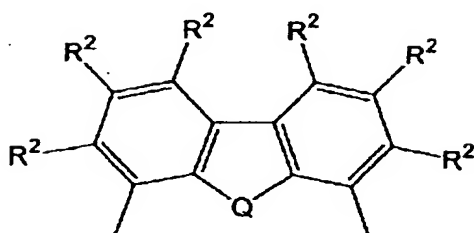
【化7】



(2)



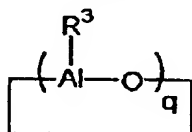
(3)



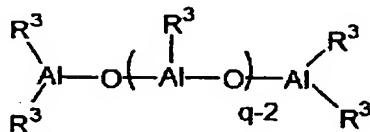
(4)

(ここで、 $R^2$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基を示す。Qは周期表15族、16族の原子を

示す。)で表される架橋基を示す。 $n$ は遷移金属原子Mの酸化数に等しい。)で表される有機遷移金属化合物、(B)下記一般式(5)および/または(6)【化8】



(5)



(6)

(ここで、 $R^3$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基であり、 $q$ は2～60の整数である。)で表されるアルキルアルミノキサンおよび(D)有機金属化合物からなるオレフィン重合用触媒。

【請求項4】請求項1ないし3に記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の構造を有する有機遷移金属化合物を用いたオレフィン重合用触媒およびそれを用いたポリオレフィンの製造方法に関するものである。詳しくは、特定の構造を有する有機遷移金属化合物を触媒成分に用いることにより、工業的に価値のあるポリオレフィンを効率よく製造する方法に関するも

のである。

【0002】

【従来の技術】近年、オレフィン重合用触媒として、シクロペンタジエニル環を配位子として有する錯体とアルミノキサンを組み合わせたメタロセン触媒が、高い活性、狭い分子量分布、構造制御が可能等の理由で注目されている。例えば、特開平58-19309号公報などがある。

【0003】また、最近、2座配位型のジイミンキレート型ニッケル錯体を触媒成分として用いることで、これまでのメタロセン触媒で製造できるポリオレフィンとは構造の異なる、数多くの分岐の入った構造を有するポリオレフィンを製造できることが報告されている。例えば、WO96/23010号公報などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、工業

的に価値のあるポリオレフィンを効率よく製造することが可能なオレフィン重合用触媒を提供すること、ならびにそれを用いたポリオレフィンの製造方法を提供することにある。

【0005】

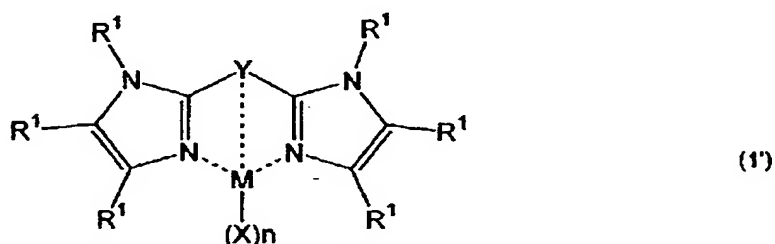
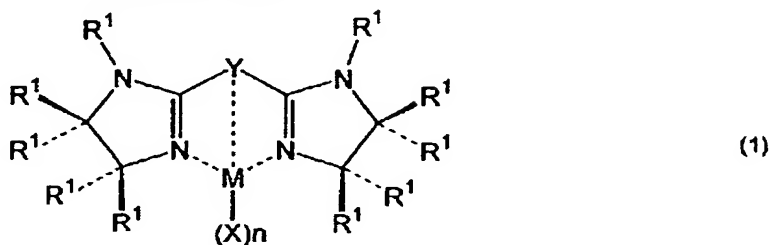
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を達成するため、鋭意検討の結果、特定の構造を有する有機遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒の構成成分と

して用い、これをアルキルアルミノキサンまたは特定の活性化助触媒、有機金属化合物と組み合わせることで、工業的に価値のあるポリオレフィンを効率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、下記一般式(1)または(1')

【0007】

【化9】

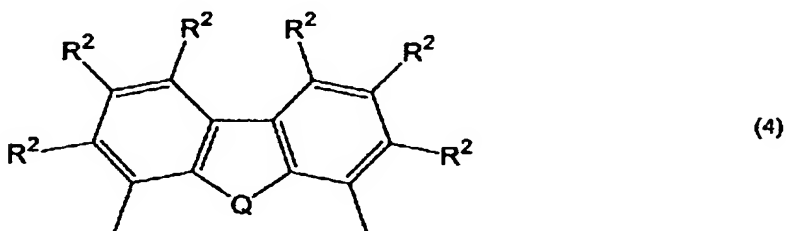
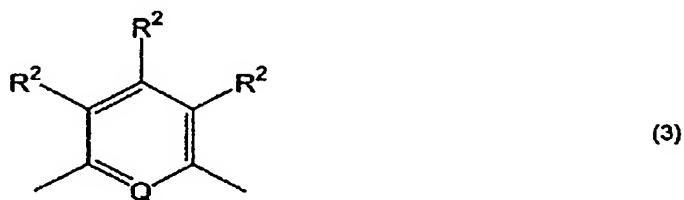
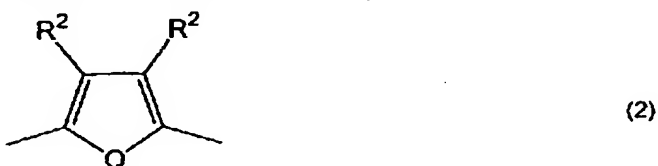


【0008】(ここで、Mは周期表3族～10族より選ばれる遷移金属原子であり、R¹は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基を示す。Xは互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数1～20の炭

化水素基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基、またはハロゲン原子を示す。Yは下記一般式(2)、(3)または(4)

【0009】

【化10】



【0010】(ここで、R²は互いに同じでも異なっ

てもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水

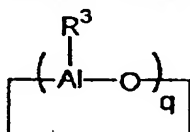


素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族、16族の原子を含む炭化水素基を示す。Qは周期表15族、16族の原子を示す。)で表される架橋基を示す。nは遷移金属原子Mの酸化数に等しい。)で表される有機遷移

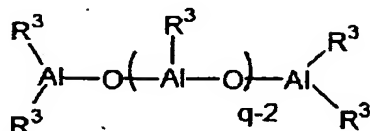
金属化合物、および(B)下記一般式(5)および/または(6)

【0011】

【化11】



(5)



(6)

【0012】(ここで、R³は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基であり、qは2～60の整数である。)で表されるアルキルアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒、さらに有機金属化合物からなるオレフィン重合用触媒、または一般式(1)または(1')で表される有機遷移金属化合物、活性化助触媒、有機金属化合物からなるオレフィン重合用触媒を提供するものである。さらに、本発明は前記オレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製

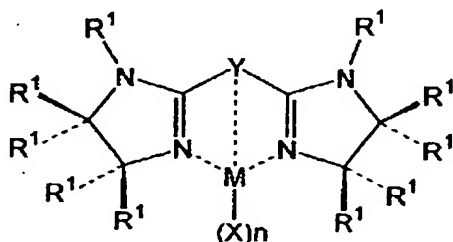
造方法を提供するものである。

【0013】以下に本発明を詳細に説明する。

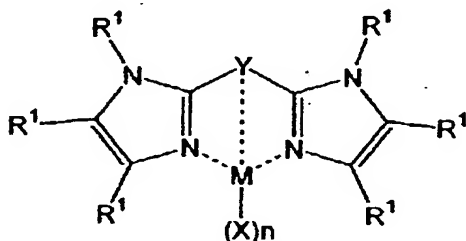
【0014】本発明のオレフィン重合用触媒の主触媒として用いる有機遷移金属化合物は、一般式(1)または(1')に示すように、遷移金属Mが2つの窒素原子と1つの周期表15族または16族の原子の3点でキレートされた3座配位型の構造を有することを特徴とする。

【0015】

【化12】



(1)



(1')

【0016】一般式(1)または(1')中、Mは周期表3族～10族より選ばれる遷移金属原子であり、好ましくは4族、8族、9族、10族の遷移金属原子であり、さらに好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、鉄原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子、パラジウム原子、白金原子を挙げることができる。R¹は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族または16族の原子を含む炭化水素基を示し、互いに結合して環を形成してもよい。具体的には、メチル基、エチ

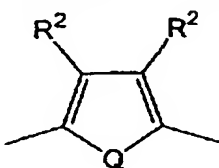
ル基、ブチル基、イソブチル基、ベンジル基、フェニル基などの炭化水素基、トリメチルシリル基などのアルキルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基などのアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基などを挙げることができる。Xは互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくは周期表15族または16族の原子を含む炭化水素基、またはハロゲン原子を示し、具体的には、

水素原子、メチル基、エチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、フェニル基などの炭化水素基、メトキシ基などのアルコキシ基、ジメチルアミノ基などのアルキルアミノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素

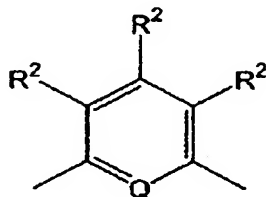
原子などのハロゲン原子などを挙げることができる。Yは一般式(2)、(3)または(4)

【0017】

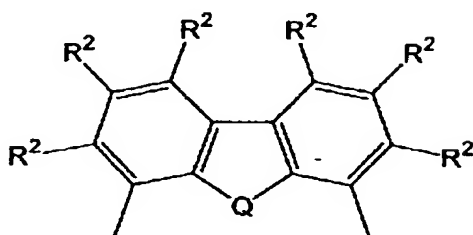
【化13】



(2)



(3)



(4)

【0018】で表され、R<sup>2</sup>は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1~20の炭化水素基、アルキルシリル基もしくは周期表15族または16族の原子を含む炭化水素基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、フェニル基などの炭化水素基、トリメチルシリル基などのアルキルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、メトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基、ジメチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基などのアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基などを挙げることができる。Qは周期表15族または16族の原子を示し、具体的には窒素原子、酸素原子、硫黄原子などを挙げることができる。Qは遷移金属原子Mと配位結合を形成することが可能である。nはMの酸化数に等しく、1~6の整数である。また、nはXの数を示している。

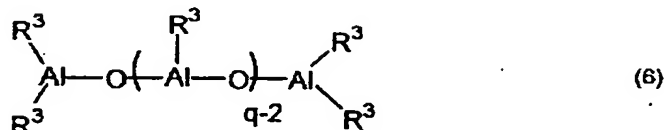
【0019】本発明の触媒成分である一般式(1)または(1')で表される有機遷移金属化合物は、この種の有機遷移金属化合物の合成手法としてよく用いられている方法、すなわち対応する配位子と対応する遷移金属化合物または対応する遷移金属前駆体を溶液状態または懸濁状態にて反応させることで合成することが可能であるが、この方法に限定されるものではない。

【0020】本発明の一般式(1)または(1')で表される有機遷移金属化合物の例としては、(2, 6-ビス(N-メチル-2-イミダゾリニル)ピリジン)塩化鉄(II)、

鉄(II)、(2, 6-ビス(N-メチル-4-メチル-2-イミダゾリニル)ピリジン)塩化鉄(II)、(2, 6-ビス(N-メチル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリニル)ピリジン)塩化鉄(II)、(2, 6-ビス(N-メチル-4, 5-ジメチル-2-イミダゾリニル)ピリジン)塩化鉄(II)、(2, 5-ビス(N-メチル-2-イミダゾリニル)チオフェン)塩化鉄(II)、(2, 5-ビス(N-メチル-4-メチル-2-イミダゾリニル)チオフェン)塩化鉄(II)、(2, 5-ビス(N-メチル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリニル)チオフェン)塩化鉄(II)、(2, 5-ビス(N-メチル-4, 5-ジメチル-2-イミダゾリニル)チオフェン)塩化鉄(II)、(2, 5-ビス(N-メチル-2-イミダゾリニル)フラン)塩化鉄(II)、(2, 5-ビス(N-メチル-4-メチル-2-イミダゾリニル)フラン)塩化鉄(II)、(2, 5-ビス(N-メチル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリニル)フラン)塩化鉄(II)、(2, 5-ビス(N-メチル-4, 5-ジメチル-2-イミダゾリニル)フラン)塩化鉄(II)、(2, 2'-ビス(N-メチル-2-イミダゾリニル)-4, 5-ジベンゾフラン)塩化鉄(II)、(2, 2'-ビス(N-メチル-4-メチル-2-イミダゾリニル)-4, 5-ジベンゾフラン)塩化鉄(II)、(2, 2'-ビス(N-メチル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリニル)-4, 5-ジベンゾフラン)塩化鉄(II)、(2, 2'-ビス

(N-メチル-4, 5-ジメチル-2-イミダゾリル)-4, 5-ジベンゾフラン) 塩化鉄 (I I)、  
 (2, 6-ビス (N-メチル-2-イミダゾリル) ピリジン) 塩化鉄 (I I)、(2, 6-ビス (N-メチル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリル) ピリジン) 塩化鉄 (I I)、(2, 6-ビス (N-メチル-4, 5-ジメチル-2-イミダゾリル) ピリジン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-メチル-2-イミダゾリル) チオフェン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-メチル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリル) チオフェン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-メチル-4, 5-ジメチル-2-イミダゾリル) チオフェン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-メチル-2-イミダゾリル) フラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-メチル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリル) フラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-メチル-4, 5-ジメチル-2-イミダゾリル) フラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 2'-ビス (N-メチル-2-イミダゾリル)-4, 5-ジベンゾフラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 2'-ビス (N-メチル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリル)-4, 5-ジベンゾフラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 2'-ビス (N-メチル-4, 5-ジメチル-2-イミダゾリル)-4, 5-ジベンゾフラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 6-ビス (N-メチル-2-ベンズイミダゾリル) ピリジン) 塩化鉄 (I I)、(2, 6-ビス (N-イソプロピル-2-ベンズイミダゾリル) ピリジン) 塩化鉄 (I I)、(2, 6-ビス (N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) ピリジン) 塩化鉄 (I I)、(2, 6-ビス (N-ベンジル-2-ベンズイミダゾリル) ピリジン) 塩化鉄 (I I)、  
 (2, 5-ビス (N-メチル-2-ベンズイミダゾリル) チオフェン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-イソプロピル-2-ベンズイミダゾリル) チオフェン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) チオフェン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-ベンジル-2-ベンズイミダゾリル) チオフェン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-メチル-2-ベンズイミダゾリル) フラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-イソプロピル-2-ベンズイミダゾリル) フラン) 塩化鉄 (I I)、  
 (2, 5-ビス (N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル) フラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 5-ビス (N-ベンジル-2-ベンズイミダゾリル) フラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 2'-ビス (N-メチル-2-ベンズイミダゾリル)-4, 6-ジベンゾフラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 2'-ビス (N-イソプロピル-2-ベンズイミダゾリル)-4, 6-ジベンゾフラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 2'-ビス (N-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)-4, 6-ジベンゾフラン) 塩化鉄 (I I)、(2, 2'-ビス (N-ベンジル-2-ベンズイミダゾリル)-4, 6-ジベンゾフラン) 塩化鉄 (I I) などや、これら化合物の鉄原子が、ニッケル原子、パラジウム原子、白金原子、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子などに置き換わった有機遷移金属化合物、塩素原子が臭素原子、メチル基、フェニル基などに置き換わった有機遷移金属化合物などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0021】本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分の1つである下記一般式 (5) および/または (6)  
 【0022】  
 【化14】



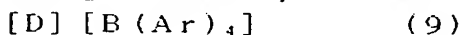
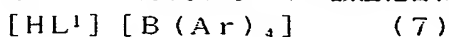
【0023】(ここで、 $R^3$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1~20の炭化水素基であり、 $q$ は2~60の整数である。)で表される (B) アルキルアルミノキサンは、アルミニウムと酸素の結合を有するアルミニウムオキシ化合物である。一般式 (5) および (6) において、 $R^3$ は各々同一でも異なってもよく、水素原子、またはメチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基などの炭素数1~20の炭化水素基である。また、 $q$ は2~60の整数で

ある。

【0024】本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分の1つである (C) 活性化助触媒とは、本発明の触媒系の主触媒である有機遷移金属化合物 (1) または (1')、または有機遷移金属化合物 (1) または (1') と有機金属化合物との反応混合物と作用もじくは反応することにより、オレフィンを重合させることが可能な活性種を形成させることが可能な化合物、または重合時、不活性化した重合活性種を再活性化させる役割

を持つ化合物を示している。さらに、これらの化合物は、該有機遷移金属化合物の重合活性種を形成した後、生成した活性種に対して弱く配位または相互作用するものの、該活性種とは反応しない化合物を提供する化合物である。

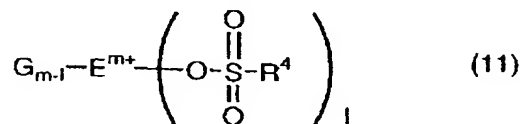
【0025】これらの化合物として、下記一般式(7)で表されるプロトン酸、一般式(8)で表されるイオン性化合物、一般式(9)で表されるルイス酸および一般式(10)で表されるルイス酸性化合物、



(ここで、Hはプロトンであり、Bはホウ素原子またはアルミニウム原子である。L<sup>1</sup>はルイス塩基、L<sup>2</sup>はルイス塩基またはシクロペンタジエニル基である。Aはリチウム、鉄または銀から選ばれる金属の陽イオンであり、Dはカルボニウムカチオンまたはトロピリウムカチオンである。Arは炭素数6～20のハロゲン置換アリール基である。mは0～2の整数である。) 粘土鉱物、下記一般式(11)

【0026】

【化15】



【0027】(ここで、Eは周期表1族～16族より選ばれる原子であり、R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基もしくはハロゲン原子含有炭化水素基、またはハロゲン原子であり、Gは水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、またはハロゲン原子である。mは1～7の整数であり、1は1≤1≤7である。)で表されるスルホン酸塩、下記一般式(12)

【0028】

【化16】



【0029】(ここで、R<sup>5</sup>はハロゲン原子含有炭化水素基である。)で表されるカルボン酸、無機酸化物または無機ハロゲン化物の表面にハロゲン化炭化水素誘導体を反応させた固体成分、または担体表面がカチオン成分であり、イオン性化合物のアニオン成分が配位した固体成分を示すことができる。

【0030】本発明の触媒成分である(C)活性化助触媒が一般式(7)、(8)、(9)または(10)で表される化合物である場合、一般式(7)で表されるプロトン酸の具体例として、ジエチルオキソニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルオキソニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレー

ト、テトラメチレンオキソニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ヒドロニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N、N-ジメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジエチルオキソニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、ジメチルオキソニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、テトラメチレンオキソニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、ヒドロニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、N、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等を挙げることができる。

【0031】一般式(8)で表されるイオン性化合物としては、具体的にはリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等のリチウム塩、またはそのエーテル錯体、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等のフェロセニウム塩、シルバーテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、シルバーテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等の銀塩等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0032】一般式(9)で表されるルイス酸としては、具体的にはトリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、トロピリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0033】一般式(10)で表されるルイス酸性化合物の具体的な例として、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(パーフルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アルミニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分である(C)活性化助触媒が粘土鉱物である場合、その粘土鉱物はカチオン交換能を有するものが用いられる。また、本発明において用いられる粘土鉱物は、予め酸、アルカリによる処理、塩類処理および有機化合物、無機化合物処理による複合体生成などの化学処理を行うことが好ましい。

【0035】粘土鉱物としては、天然に存在するカオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト等のカオリン鉱物：モンモリロナイト、ヘクトライト、バイデライト、サボナイト、テニオライト、ソーコナイト等のスメクタイト族：白雪母、パラゴナイト、イライト等の雲母族：パーミキュライト族：マーガライト、クリントナイト等の脆雲母族：ドンバサイト、クッケアイト、クリノクロア等の緑泥石族：セピオライト・パリゴルスカイトなどや人工合成された粘土鉱物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0036】化学処理に用いられる酸としては塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等のブレンステッド酸が例示され、アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムが好ましく用いられる。塩類処理において用いられる化合物としては塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化アンモニウム等のイオン性ハロゲン化合物：硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウム等の硫酸塩：炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩：リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム等のリン酸塩などの無機塩、および酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シュウ酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム等の有機酸塩などを挙げることができる。

【0037】粘土鉱物の有機複合体生成に用いられる有機化合物としては、オニウム塩やトリチルクロライド、トロピリウムブロマイド等の炭素カチオンを生成するような化合物、フェロセニウム塩等の金属錯体カチオンを生成する錯体化合物が例示される。無機複合体生成に用いられる無機化合物としては、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化クロム等の水酸化物陽イオンを生成する金属水酸化物等を挙げることができる。

【0038】本発明において用いられる粘土鉱物のうち特に好ましくは、粘土鉱物中に存在する交換性カチオンである金属イオンを特定の有機カチオン成分と交換した粘土鉱物-有機イオン複合体である変性粘土化合物である。この変性粘土化合物に導入される有機カチオンとして、具体的にはブチルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、ジアミルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N, N-ジメチルデシルアンモニウム等の脂肪族アンモニウムカチオン、アニリニウム、N-メチルアニリニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、N-エチルアニリニウム、N, N-ジエチルアニリニウム、ベンジルアンモニウム、トリイジニウム、ジベンジルアンモニウム、トリベンジルアンモニウム、N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウム等の芳香族アンモニウムカチオン等のアンモニウムイオン、あるいはジメチルオキシニウム、ジエチルオキシニウム等のオキシニウムイオンなどが例

示されるが、これらに限定されるものではない。

【0039】本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分である(C)活性化助触媒が一般式(11)で表されるスルホン酸塩である場合、触媒成分として用いられるスルホン酸塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホナートリチウム、トリフルオロメタンスルホナートナトリウム、トリフルオロメタンスルホナートカリウム、ビス(トリフルオロメタンスルホナート)カルシウム、ビス(トリフルオロメタンスルホナート)バリウム、トリス(トリフルオロメタンスルホナート)チタニウム、テトラキス(トリフルオロメタンスルホナート)チタニウム、テトラキス(トリフルオロメタンスルホナート)ジルコニウム、ペンタキス(トリフルオロメタンスルホナート)ニオブ、ペンタキス(トリフルオロメタンスルホナート)タンタル、トリス(トリフルオロメタンスルホナート)鉄、トリフルオロメタンスルホナート銀、トリス(トリフルオロメタンスルホナート)ホウ素、トリス(トリフルオロメタンスルホナート)アルミニウム、トリス(トリフルオロメタンスルホナート)ガリウム、テトラキス(トリフルオロメタンスルホナート)錫、ペンタフルオロベンゼンスルホナートリチウム、ペンタフルオロベンゼンスルホナートナトリウム、ペンタフルオロベンゼンスルホナートカリウム、ビス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)マグネシウム、ビス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)カルシウム、ビス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)バリウム、トリス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)チタニウム、テトラキス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)ジルコニウム、テトラキス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)ハフニウム、ペンタキス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)ニオブ、ペンタキス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)タンタル、トリス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)鉄、ペンタフルオロベンゼンスルホナート銀、トリス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)ホウ素、トリス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)アルミニウム、トリス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)錫などを挙げることができるが、ビス(トリフルオロメタンスルホナート)マグネシウム、ペンタキス(トリフルオロメタンスルホナート)ニオブ、ビス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)マグネシウム、テトラキス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)チタニウムおよびペンタキス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)ニオブが好ましい。

【0040】本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分である(C)活性化助触媒が一般式(12)で表わされるカルボン酸である場合、触媒成分として用いられるカルボン酸としては、例えば、トリフルオロ酢酸、トリク

ロロ酢酸、トリプロモ酢酸、ペンタフルオロ安息香酸、テトラフルオロトルイル酸、2, 4-(トリフルオロメチル)安息香酸、ペンタフルオロフェニル酢酸などを挙げるができるが、ペンタフルオロ安息香酸が好ましい。

【0041】本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分である(C)活性化助触媒が無機酸化物または無機ハロゲン化物の表面にハロゲン化炭化水素誘導体を反応させた固体成分である場合、無機酸化物の具体的な例としては、アルミナ、シリカ等の典型元素の酸化物、チタニア、ジルコニア等の遷移金属元素の酸化物、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア等の複合酸化物が挙げられる。無機ハロゲン化物としては、塩化マグネシウムなどのアルカリ土金属のハロゲン化物、塩化アルミニウム等の周期表13族元素のハロゲン化物等が挙げられる。本発明で用いられるハロゲン化炭化水素誘導体は、一般式(13)



(ここで、Wは周期表1族、2族、13族の金属原子、Zn原子、またはSn原子から選ばれる原子であり、R<sup>6</sup>は炭素数1~30の炭化水素基の一部または全部の水素がフッ素で置換された基である。Yはハロゲン、水酸基、または炭素数1~30の炭化水素基である。s≧tであり、s+tは遷移金属原子Mの酸化数に等しい。)で表される金属塩である。炭素数1~30の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、トリル基等の置換フェニル基、ナフチル基が好ましく、脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基が好ましく、これらの炭化水素基の水素の一部または全部がハロゲン化されていなければならない。特にフッ素化されているものが好ましい。

【0042】無機酸化物または無機ハロゲン化物の表面で、ハロゲン化炭化水素誘導体を反応させる方法に関しては特に制限はない。

【0043】本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分である(C)活性化助触媒が担体表面がカチオン成分であり、イオン性化合物のアニオン成分が配位した固体成分の場合、イオン性化合物は一般式(14)

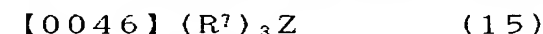


で表され、[A<sup>-</sup>]はイオン性化合物のアニオン部位で、有機遷移金属化合物と反応して安定アニオンとなる成分であり、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられる。具体的には、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、テトラキスフェニルホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ペンタ

フルオロフェニル)アルミニウム、テトラキスフェニルアルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム等が挙げられる。

【0044】また、[C<sup>+</sup>]はイオン性化合物のカチオン成分であり、担体表面をカチオン性にする特徴としている。表面がカチオン性を有する担体とは、例えばアルミニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルフォニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、金属カチオン等のカチオン性を有する基で構成される成分の一部または全部が担体表面に化学的に結合しているような固体成分が挙げられる。カチオン性を有する担体を構成するカチオン性基の具体的な例としては、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、N, N-2, 4, 5-ペンタメチルアニリニウム、ピリジニウム、ジエチルオキソニウム、トリフェニルスルフォニウム、トリメチルスルフォニウム、トリフェニルホスホニウム、トリ(オートリル)ホスホニウム、トリフェニルカルベニウム、シクロヘプタトリエニウム、フェロセニウム等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。これらのカチオン性基は、担体を構成する成分の一部であってもよいし、化学変性により担体表面に固定化したものであってもよい。

【0045】本発明のオレフィン重合用触媒の構成成分であり、(A)成分、(B)成分、(C)成分と共に用いられる(D)有機金属化合物としては、下記一般式(15)で表される化合物を挙げるができる。



(ここで、Zは周期表1族、2族、13族の金属原子、Sn原子またはZn原子を示す。R<sup>7</sup>は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、アミド基、アルコキシ基、炭素数1~20の炭化水素基、またはハロゲン原子を示し、そのうち少なくとも1つは炭化水素基である。)

このような化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物、n-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、メチルマグネシウムクロライド等の有機マグネシウム化合物、ジメチルスズ、ジエチル亜鉛等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0047】触媒調製の際の(A)有機遷移金属化合物と(B)一般式(5)および/または(6)で表されるアルキルアルミノキサンとの比に特に制限はないが、好ましくは(A)有機遷移金属化合物と(B)アルキルアルミノキサンのモル比が(A)成分:(B)成分=100:1~1:1000000、特に好ましくは1:1~1:1000000の範囲である。(B)アルキルアルミノキサンと(D)有機金属化合物の比についても特に制限はないが、好ましくはアルキルアルミノキサン中に少

量の不純物として含まれる有機金属化合物量からアルキルアルミノキサンに対して過剰量の有機金属化合物を用いてもよい。

【0048】(A)有機遷移金属化合物と(C)活性化助触媒の比、(A)有機遷移金属化合物と(D)有機金属化合物の比に制限はないが、(C)活性化助触媒が一般式(7)、(8)、(9)または(10)で表される化合物、一般式(11)で表されるスルホン酸塩もしくは一般式(12)で表されるカルボン酸である場合、好ましくは(A)有機遷移金属化合物と(C)活性化助触媒のモル比が(A)成分:(C)成分=10:1~1:1000、特に好ましくは3:1~1:100の範囲である。また、好ましくは(A)有機遷移金属化合物と(D)有機金属化合物の金属原子当たりのモル比が(A)成分:(D)成分=100:1~1:10000、特に好ましくは1:1~1:10000の範囲である。

【0049】(C)活性化助触媒が粘土鉱物である場合、(A)有機遷移金属化合物と(C)活性化助触媒のモル比は有機遷移金属化合物が反応するのに十分な量であれば特に制限はないが、有機遷移金属化合物に対する粘土鉱物中のカチオン量が1~10000倍モルが好ましい。1倍モル未満では十分な活性が得られず、10000倍モルを超えると触媒当たりの活性が低くなり、ポリマー中の灰分除去の必要性が生じる。また、(A)有機遷移金属化合物と(D)有機金属化合物の量比についても特に制限されないが、好ましくは有機遷移金属化合物の100000倍モル以下であり、これを超える量であると脱灰の工程を考慮する必要がある。触媒の安定性および触媒毒の排除の観点を考えあわせると有機金属化合物を1~1000倍モルの範囲で使用することが特に望ましい。

【0050】(C)活性化助触媒が無機酸化物または無機ハロゲン化物の表面にハロゲン化炭化水素誘導体を反応させた固体成分、または担体表面がカチオン成分であり、イオン性化合物のアニオン成分が配位した固体成分である場合、(A)有機遷移金属化合物と(C)活性化助触媒の比は特に制限はないが、(C)活性化助触媒(g)に対する(A)有機遷移金属化合物の量が0.01~1000モル/gの範囲であることが望ましく、オレフィン重合用触媒として高活性である。さらに好ましくは0.1~500モル/g、特に好ましくは1~300モル/gの範囲であり、オレフィン重合体の生産性が高くなるとともに、得られるオレフィン重合体の灰分を低く抑えることが可能となる。また、(A)有機遷移金属化合物と(D)有機金属化合物の比は特に制限はないが、好ましくは(A)有機遷移金属化合物と(D)有機金属化合物の金属原子当たりのモル比が(A)成分:(D)成分=100:1~1:100000、特に好ましくは1:1~1:100000の範囲である。

【0051】以上述べた化合物から触媒を調製する方法は特に制限はなく、調製の方法として、各成分に関して不活性な溶媒中あるいは重合を行うモノマーを溶媒として用い、混合する方法などを挙げることができる。また、これらの成分を反応させる順番に関しても特に制限はなく、この処理を行う温度、処理時間も特に制限はない。

【0052】本発明における重合は、通常の重合方法、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合のいずれも使用できる。

【0053】本発明において重合とは単独重合のみならず共重合も意味し、これら重合により得られるポリオレフィン単独重合体のみならず共重合体も含む意味で用いられる。

【0054】本発明で得られる触媒系を微粒子固体に担持して用いることもできる。この際に用いられる微粒子固体は無機担体あるいは有機担体であり、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ およびこれらを組み合わせたもの、また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、およびこれらのポリオレフィンとポリメタクリル酸エチル、ポリエステル、ポリイミドなどの極性ポリマーの混合物、あるいは共重合組成を有しているものなどが挙げられる。微粒子担体の形状に制限はないが、粒子径が5~200 $\mu\text{m}$ 、細孔径は20~100オングストロームであることが好ましい。

【0055】本発明における有機遷移金属化合物を触媒成分として用いる際、2種類以上の有機遷移金属化合物を用いて重合を行なうことも可能である。

【0056】本発明におけるオレフィンの重合は、気相でも液相でも行なうことができ、特に気相で行なう場合には粒子形状の整ったオレフィン重合体を効率よく安定的に生産することができる。また、重合を液相で行なう場合、用いる溶媒は一般に用いられている有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキセンなどのオレフィンそれ自身を溶媒として用いることもできる。

【0057】本発明において重合に供されるオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の $\alpha$ -オレフィン、スチレン、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン、シクロブテン等の環状オレフィン等が挙げられ、さらに、エチレンとプロピレンとスチレン、エチレンと1-ヘキセンとスチレン、エチレンとプロピレンとエチリ



デンノルボルネンのように3種以上の成分を混合して重合することもできる。

【0058】本発明の方法を用いてポリオレフィンを製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー濃度などの重合条件について特に制限はないが、重合温度は-100～300℃、重合時間は10秒～20時間、重合圧力は常圧～3000kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲で行うことが好ましい。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて2段以上に分けて行うことも可能である。また、重合終了後に得られるポリオレフィンは、従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥して得ることができる。

【0059】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。反応はすべて不活性ガス雰囲気下で行い、反応に用いた溶媒はすべて予め公知の方法により精製、乾燥または脱酸素を行った。また、有機遷移金属化合物の配位子の同定は、<sup>1</sup>H-NMR（日本電子社製 GPX-400型 NMR測定装置）を用いて行った。

【0060】実施例1

（有機遷移金属化合物の合成）窒素雰囲気下、シュレンク管に無水塩化鉄（II）126.5mg、2,6-ビス（N-メチル-2-ベンズイミダゾリル）ピリジン339mgおよびテトラヒドロフラン（THF）10m

lを加え、一晚撹拌した。生成する紫色の固体を濾過し、ヘキサン10mlで洗浄することにより、目的の錯体（2,6-ビス（N-メチル-2-ベンズイミダゾリル）ピリジン）塩化鉄（II）を得た。

【0061】（触媒の調製）窒素雰囲気下、シュレンク管に（2,6-ビス（N-メチル-2-ベンズイミダゾリル）ピリジン）塩化鉄（II）を4.3mg（5μmol）分取した。これを乾燥トルエン10mlで希釈し、メチルアルミノオキシサンのトルエン溶液（東ソーアクゾ（株）製、M-MAO、1.78mol/lトルエン溶液、0.5ml、0.89mmol）を加え、一時間撹拌した。

【0062】（重合評価）窒素雰囲気下、100mlのステンレス製オートクレーブに乾燥トルエン50mlおよび上述の触媒溶液全量を導入し、室温で撹拌した。次に、オートクレーブにエチレンを導入し、エチレン分圧が0.6MPaとなるように設定し、重合を開始した。重合温度を80℃に保持し、60分間重合を行い、未反応のエチレンを脱圧除去し、重合を停止した。

【0063】オートクレーブの内容物を回収した結果、糸状のポリエチレンが確認された。

【0064】

【発明の効果】本発明の有機遷移金属化合物を主触媒としたオレフィン重合用触媒は、オレフィン重合に対して極めて有効であり、本触媒をオレフィン重合用触媒として用いることで、工業的に有用なポリオレフィンを効率よく製造することが可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A  
AC08A AC09A AC18A AC19A  
AC26A AC27A AC45A AC46A  
AC47A AC48A BA01B BA02A  
BB01B BB02A BC12A BC12B  
BC15B BC16B BC17B BC18B  
BC25A BC26A CA16C CA19C  
CA27C CA28C CA29C CA30C  
CB54C CB84C EB02 EB04  
EB05 EB07 EB09 EB10 EB12  
EB13 EB15 EB17 EB21 FA01  
FA02 FA03 FA04 FA06 FA07